

СЛИЧЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НА ПРИБОРЕ SA-2000

В.В.Степановских*, Л.И.Гузеев**

*ЗАО "Институт стандартных образцов"

620219, Екатеринбург, пр.Ленина, 101, корп. 2

**Представительство LECO Instrumente GmbH в Москве,
113334, Москва, Ленинский пр., 49

Степановских Валерий Васильевич - заместитель директора ЗАО "Институт стандартных образцов", кандидат технических наук.

Область научных интересов: метрологическое обеспечение количественного химического анализа материалов металлургического

производства, нормирование точности, аккредитация аналитических лабораторий.

Гузеев Леонид Игоревич - руководитель сервисной службы АОЗТ "LECO-Центр М"

Приведены результаты сличения отечественных и зарубежных образцов состава сталей, проведенного на спектрометре с лампой тлеющего разряда фирмы LECO. Полученные результаты позволяют сделать предварительные выводы об удовлетворительной согласованности аттестованных характеристик ГСО, изготовленных ЗАО "Институт стандартных образцов" и СО производства NIST (США).

Обеспечение достоверности аналитических измерений состава металлопродукции и согласованность получаемых в отечественных аналитических лабораториях результатов с результатами зарубежных лабораторий приобретает в современных условиях все большее значение.

Одним из условий достижения необходимой достоверности результатов является применение в аналитической практике стандартных образцов (СО), имеющих согласованные метрологические характеристики. В целях сопоставления метрологических характеристик СО Институт стандартных образцов проводит сличение аттестуемых значений разрабатываемых СО с аналогичными СО ранних выпусков и СО зарубежного производства.

Сличаемые образцы должны удовлетворять следующим условиям:

- образцы (или комплекты СО) предназначены для метрологического обеспечения измерений химического состава однотипных материалов (чугун, сталь, железорудное сырье и т.д.) од-

ними и теми же методами количественного химического анализа (химический, оптический спектральный, рентгеноспектральный и т.д.);

- метрологические функции СО одинаковы (контроль точности рабочих измерений, градуировка и т.д.).

В случае сличения СО для спектральных методов анализа немаловажным фактором является "адекватность" образцов не только по химическому составу, но и по структуре металла, поскольку различия в структуре могут внести неконтролируемую систематическую погрешность в результаты количественного химического анализа (КХА). Различия в структуре, обусловленные технологией приготовления СО, в ряде случаев не позволяют провести сличение. Указанные ограничения, накладываемые на процедуру КХА, достаточно прослеживаются по методикам выполнения измерений (МВИ), регламентированным государственными стандартами. Например, ГОСТ 18895 "Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа", ГОСТ 28033 "Сталь.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа" и др. предусматривают применение для градуировки аналитических приборов СО предприятия (СОП), изготовленных по технологии получения производственных проб и аттестованных химическими (физико-химическими) методами КХА с применением соответствующих государственных стандартных образцов (ГСО).

В общем случае схема метрологического обеспечения спектрального анализа включает следующие этапы:

- градуировку аналитического прибора по СОП, аттестованным по химической методике с применением ГСО;

- контроль стабильности градуировочных характеристик с применением СОП аналитического сигнала (либо тех же СОП);

- оперативный контроль погрешности с применением СОП;

- периодический внутрилабораторный контроль проанализированных проб химическими стандартизованными или аттестованными МВИ, точность которых обеспечена применением ГСО.

Данная схема, регламентированная вышеуказанными стандартами, устанавливает необходимую прослеживаемость измерений до ГСО и обеспечивает достоверность контроля продукции.

Появление новых аналитических приборов, в которых указанные ограничения отсутствуют или существенно снижены, позволяет упростить процедуры обеспечения достоверности измерений. К таким приборам можно отнести спектрометры с лампой тлеющего разряда фирмы LECO в SA-2000, GDS-400A и GDS-750. Указанные при-

боры построены на основе усовершенствованной лампы Гримма. В источнике тлеющего разряда поток ионов аргона равномерно выбивает частицы с поверхности пробы в плазму. Затем выбитый материал возбуждается в плазме низкого давления, то есть процессы атомизации пробы и возбуждения атомов пространственно разделены. Технология тлеющего разряда позволяет получить стабильную, хорошо контролируемую гомогенную плазму, что дает ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами возбуждения дуга/искра получить отличные показатели стабильности и линейности. Контролируемый послойный унос вещества с поверхности образца делает тлеющий разряд чрезвычайно эффективным инструментом для рутинного анализа образцов различного состава. На возбуждение спектра образца не оказывает влияния эффект памяти матрицы, что бывает у искровых спектрометров. Закаленные, а также азотированные материалы могут анализироваться при тех же параметрах, что и обычные материалы.

Минимальное влияние структуры и "металлургической истории" образцов, отсутствие эффекта "памяти", линейные градуировочные графики от низких до высоких концентраций, узкие спектральные линии являются неоспоримыми преимуществами аналитических приборов фирмы LECO SA-2000, GDS-400A и GDS-750.

Настоящая работа посвящена сличению отечественного комплекта ГСО УГ0д-УГ9д, разработанного ЗАО "Институт стандартных образцов" с СО производства NIST (США) – Серия 1700. Химический состав стандартных образцов приведен в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Химический состав государственных стандартных образцов стали углеродистой и легированной типов 13X, 60C2, 05кп, 11ХФ, 60C2Г, 12Х1МФ, 25Х1МФ, 30ХН2МФА, 12МХ, В2Ф (комплект УГ0д – УГ9д)

Индекс СО	Номер ГСО	Массовая доля элементов, %						
		C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo
УГ0д	ГСО4165-91П	1,32	(0,2)	(0,2)	0,60	0,351	(0,01)	(0,05)
УГ1д	ГСО2489-91П	0,62	1,23	0,79	0,069	0,048	(0,01)	0,061
УГ2д	ГСО2490-91П	0,010	(0,006)	0,008	0,039	0,075	(0,02)	0,022
УГ3д	ГСО2491-91П	0,93	0,79	0,98	0,77	0,97	0,81	0,048
УГ4д	ГСО2492-91П	0,56	1,80	1,26	0,17	0,68	0,14	0,087
УГ5д	ГСО2493-91П	(0,2)	0,145	0,52	1,42	0,42	0,38	0,44
УГ6д	ГСО2494-91П	0,232	0,51	0,39	1,85	(0,2)	0,16	(0,2)
УГ7д	ГСО2495-91П	(0,3)	(0,2)	0,68	0,99	2,27	0,35	0,25
УГ8д	ГСО2496-91П	0,74	(0,3)	1,95	1,63	0,113	0,58	0,77
УГ9д	ГСО2497-91П	1,10	0,31	0,25	0,36	0,183	1,63	0,29

Окончание табл.1

Индекс СО	Номер ГСО	Массовая доля элементов, %						
		Ti	V	Cu	Al	Nb	S	P
УГ0д	ГСО4165-91П	(0,01)	(0,01)	0,265	0,108	(0,01)	(0,007)	(0,01)
УГ1д	ГСО2489-91П	0,045	0,070	(0,01)	0,022	0,078	(0,03)	(0,02)
УГ2д	ГСО2490-91П	(0,01)	0,005	0,012	(0,01)	(0,002)	(0,006)	(0,005)
УГ3д	ГСО2491-91П	0,29	0,54	0,10	0,10	0,21	(0,005)	(0,03)
УГ4д	ГСО2492-91П	0,17	0,054	0,098	0,010	0,053	(0,006)	(0,008)
УГ5д	ГСО2493-91П	(0,003)	0,29	0,37	0,19	(0,01)	(0,03)	(0,005)
УГ6д	ГСО2494-91П	(0,01)	0,34	0,257	(0,4)	(0,01)	(0,008)	(0,006)
УГ7д	ГСО2495-91П	(0,002)	0,23	(0,03)	(0,07)	(0,1)	(0,01)	(0,005)
УГ8д	ГСО2496-91П	(0,1)	(0,006)	0,051	0,32	0,062	(0,01)	(0,007)
УГ9д	ГСО2497-91П	0,109	0,19	0,125	0,017	(0,002)	(0,007)	(0,01)

Таблица 2

Химический состав стандартных образцов стали низколегированной производства NIST (США). Серия 1700

Индекс СО	Массовая доля элементов, %											
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V	Cu	Al	Nb
NIST 1761	1,03	0,18	0,678	0,220	1,99	(0,02)	0,103	0,18	0,053	0,30	0,06	0,02
NIST 1762	0,337	0,35	2,00	0,92	1,15	(0,01)	0,35	0,095	0,200	0,120	0,069	0,07
NIST 1763	0,203	0,63	1,58	0,50	0,51	(0,03)	0,50	0,31	0,30	0,043	0,043	0,10
NIST 1764	0,592	0,057	1,21	1,48	0,202	(<0,01)	0,200	0,028	0,106	0,51	0,009	0,042
NIST 1765	0,006	(0,004)	0,144	0,051	0,154		0,005	0,0055	0,0040	0,0013	(0,006)	0,0004
NIST 1766	0,015	0,010	0,067	0,024	0,021	(0,001)	0,0035	0,0005	0,009	0,015	0,012	0,005
NIST 1767	0,052	0,026	0,022	0,0015	0,002		0,020	0,011	0,033	0,0014	0,004	0,010

Индекс СО	Массовая доля элементов, %											
	S	P	As	Sn	B	Pb	Ag	N	Ta	Zr	Co	Sb
NIST 1761	0,035	0,040	0,011	(0,05)	0,0020			0,0044	0,05	0,01	(0,028)	
NIST 1762	0,030	0,034	0,018	0,046	0,0049			0,0022	0,02	0,03	0,062	
NIST 1763	0,023	0,012	0,055	0,011	0,0054			0,0044	0,01	0,04	0,095	
NIST 1764	0,012	0,020	0,010	(0,02)	0,0010			0,0023	0,029	0,0015	(0,01)	
NIST 1765	0,0038	0,0052	0,0010	0,002	0,0009	0,0003	0,0002	0,0010	(0,004)	(0,0002)	0,0012	0,0010
NIST 1766	0,0024	0,002	0,0035	0,0010	0,00012	0,003	0,0005	0,0033	(0,006)	(0,0004)	0,0020	0,0005
NIST 1767	0,0090	0,0031	0,0005	0,006	0,0010	(0,0001)	0,0008	0,0008	(0,002)	(0,004)	0,0050	

Исследования были проведены на спектрометре SA 2000 в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (г. Москва). Учитывая предварительный характер исследований, процедура сличения была упрощена и проведена следующим образом. После градуировки спектрометра по стандартным образцам NIST в соответствии со стандартной процедурой проведены измерения массовой доли аттестованных элементов в отечественных ГСО (комплект УГ0д – УГ9д). На основе полученных результатов изме-

рений рассчитывали средние значения \bar{X} , которые сопоставляли с аттестованным значением массовой доли элемента в ГСО – $A_{ГСО}$. В качестве норматива контроля использовали значение случайной погрешности

$$\Delta = 1,96 \cdot \sigma_k (P=0,95),$$

где σ_k – нормированное значение среднего квадратического отклонения, регламентированного Методическими указаниями¹. Результаты сличения признавали удовлетворительными, а аттес-

¹ МУ МО 14-1-61-90. Методические указания. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. Свердловск: Изд. ИСО ЦНИИЧМ, 1990.

тованные характеристики СО согласованными при выполнении условия

$$|\bar{X}-A_{\text{ГСО}}| \leq \Delta$$

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Из

таблицы следует, что аттестованные характеристики исследуемых СО удовлетворительно согласуются. Причины отклонений, полученных по отдельным элементам (в табл. 3 выделены курсивом), требуют дополнительного рассмотрения.

Таблица 3

Результаты сопоставления стандартных образцов

Элемент	ГСО	\bar{X}	$A_{\text{ГСО}}$	$ \bar{X}-A_{\text{ГСО}} $	σ_k	Δ
Углерод	УГ0д	1,27	1,32	0,05	0,022	0,043
	УГ1д	0,61	0,62	0,01	0,018	0,04
	УГ2д	0,010	0,010	0,000	0,0018	0,004
	УГ3д	0,95	0,93	0,02	0,018	0,04
	УГ4д	0,53	0,56	0,03	0,018	0,04
	УГ6д	0,238	0,232	0,006	0,0090	0,018
	УГ8д	0,74	0,74	0,00	0,018	0,04
	УГ9д	1,15	1,10	0,05	0,018	0,04
Кремний	УГ1д	1,34	1,23	0,11	0,036	0,07
	УГ3д	0,83	0,79	0,04	0,022	0,04
	УГ4д	2,02	1,80	0,22	0,036	0,07
	УГ5д	0,153	0,145	0,008	0,0090	0,018
	УГ6д	0,52	0,51	0,01	0,022	0,04
	УГ9д	0,33	0,31	0,02	0,009	0,02
Марганец	УГ1д	0,77	0,79	0,02	0,018	0,04
	УГ3д	0,99	0,98	0,01	0,018	0,04
	УГ4д	1,20	1,26	0,06	0,025	0,05
	УГ5д	0,52	0,52	0,00	0,018	0,04
	УГ6д	0,38	0,39	0,01	0,009	0,02
	УГ7д	0,72	0,68	0,04	0,018	0,04
	УГ8д	1,96	1,95	0,01	0,025	0,05
	УГ9д	0,26	0,25	0,01	0,009	0,02
Хром	УГ0д	0,64	0,60	0,04	0,018	0,04
	УГ1д	0,075	0,069	0,006	0,0047	0,009
	УГ2д	0,047	0,039	0,008	0,0036	0,007
	УГ3д	0,78	0,77	0,01	0,018	0,04
	УГ4д	0,16	0,17	0,01	0,009	0,02
	УГ5д	1,38	1,42	0,04	0,022	0,04
	УГ6д	1,78	1,85	0,07	0,022	0,04
	УГ7д	1,01	0,99	0,02	0,018	0,04
	УГ8д	1,62	1,63	0,01	0,022	0,04
	УГ9д	0,40	0,36	0,04	0,014	0,03
Никель	УГ0д	0,35	0,35	0,00	0,018	0,04
	УГ1д	0,048	0,048	0,000	0,0047	0,009
	УГ2д	0,079	0,075	0,004	0,0072	0,014
	УГ3д	0,97	0,97	0,00	0,029	0,06
	УГ4д	0,65	0,68	0,03	0,029	0,06
	УГ5д	0,42	0,42	0,00	0,018	0,04

окончание табл. 3

Элемент	ГСО	\bar{X}	$A_{\text{ГСО}}$	$ \bar{X} - A_{\text{ГСО}} $	σ_k	Δ
	УГ7д	2,29	2,27	0,02	0,047	0,09
	УГ8д	0,116	0,113	0,003	0,011	0,022
	УГ9д	0,194	0,183	0,011	0,011	0,022
Титан	УГ1д	0,046	0,045	0,001	0,0047	0,009
	УГ3д	0,31	0,29	0,02	0,018	0,04
	УГ4д	0,17	0,17	0,00	0,014	0,03
	УГ9д	0,107	0,109	0,002	0,014	0,027
Ванадий	УГ1д	0,067	0,070	0,003	0,0090	0,018
	УГ2д	0,006	0,005	0,001	0,0022	0,004
	УГ3д	0,59	0,54	0,05	0,029	0,06
	УГ4д	0,051	0,054	0,003	0,0090	0,018
	УГ5д	0,30	0,29	0,01	0,018	0,04
	УГ6д	0,35	0,34	0,01	0,018	0,04
	УГ7д	0,24	0,23	0,01	0,018	0,04
	УГ9д	0,21	0,19	0,02	0,014	0,03
Медь	УГ0д	0,27	0,27	0,00	0,018	0,04
	УГ2д	0,013	0,012	0,001	0,0032	0,006
	УГ3д	0,11	0,10	0,01	0,007	0,01
	УГ4д	0,096	0,098	0,002	0,0072	0,014
	УГ5д	0,36	0,37	0,01	0,018	0,04
	УГ6д	0,251	0,257	0,006	0,018	0,035
	УГ8д	0,050	0,051	0,001	0,0072	0,014
	УГ9д	0,127	0,125	0,002	0,011	0,022

* * * * *